

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4928495号
(P4928495)

(45) 発行日 平成24年5月9日 (2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月17日 (2012.2.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 395/00 (2006.01)

C O 7 C 395/00 C S P

C O 8 F 4/00 (2006.01)

C O 8 F 4/00

C O 8 F 297/00 (2006.01)

C O 8 F 297/00

C O 8 F 12/08 (2006.01)

C O 8 F 12/08

C O 8 F 20/18 (2006.01)

C O 8 F 20/18

請求項の数 7 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-121333 (P2008-121333)

(22) 出願日 平成20年5月7日 (2008.5.7)

(62) 分割の表示 特願2004-527297 (P2004-527297)
の分割

原出願日 平成14年8月6日 (2002.8.6)

(65) 公開番号 特開2008-247919 (P2008-247919A)

(43) 公開日 平成20年10月16日 (2008.10.16)

審査請求日 平成20年5月7日 (2008.5.7)

(73) 特許権者 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(74) 代理人 100081536

弁理士 田村 巖

(72) 発明者 山子 茂

京都府京都市左京区一乗寺下り松町15-601

(72) 発明者 吉田 潤一

大阪府枚方市東香里元町6-18

審査官 上村 直子

最終頁に続く

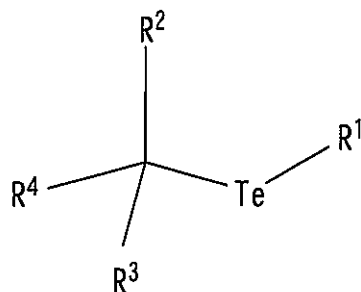
(54) 【発明の名称】 有機テルル化合物、その製造方法、リビングラジカル重合開始剤、それを用いるポリマーの製造法及びポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1a)で表される有機テルル化合物。

【化1】



(1a)

10

〔式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^2 及び R^3 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 は、シアノ基を示す。〕

【請求項2】

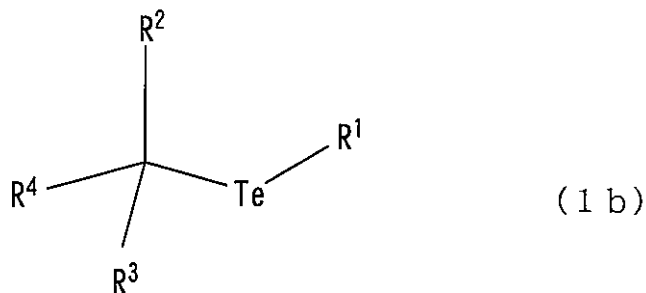
 R^2 は水素原子、 R^3 は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基である請求項1に記載の有機テルル化合物。

【請求項3】

20

式(1b)で表される有機テルル化合物。

【化2】



10

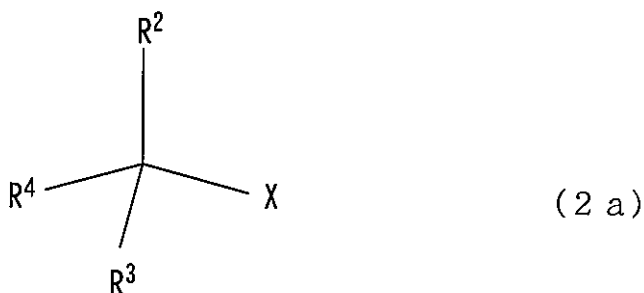
〔式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^2 及び R^3 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 は $-COOR^7$ ($R^7 = H$ 、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基)を示す。〕

【請求項4】

式(2a)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、金属テルルを反応させることを特徴とする式(1a)で表される有機テルル化合物の製造方法。

【化3】

20



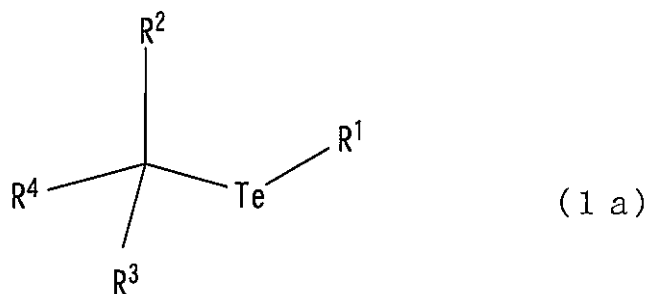
〔式中、 R^2 及び R^3 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 はシアノ基を示す。 X は、ハロゲン原子を示す。〕

30

$M(R^1)_m$ (3)

〔式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 M は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。 M がアルカリ金属の時、 m は1、 M がアルカリ土類金属の時、 m は2、 M が銅原子の時、 m は1または2を示す。〕

【化4】



40

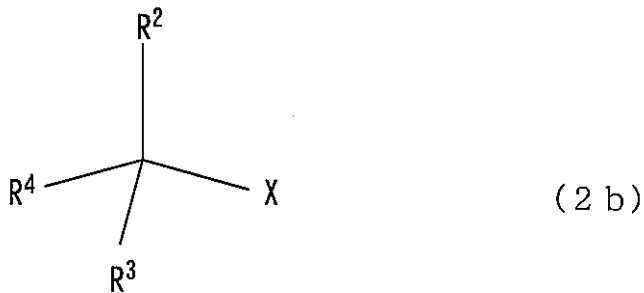
〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は上記と同じ。〕

【請求項5】

式(2b)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、金属テルルを反応させることを特徴とする式(1b)で表される有機テルル化合物の製造方法。

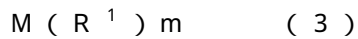
50

【化5】



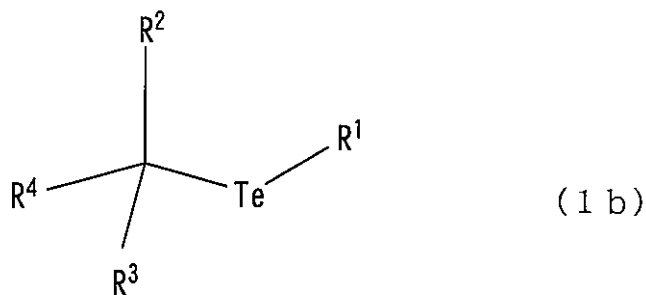
10

〔式中、 R^2 及び R^3 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 は $-COOR^7$ ($R^7 = H, C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基)を示す。 X は、ハロゲン原子を示す。〕



〔式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 M は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。 M がアルカリ金属の時、 m は 1、 M がアルカリ土類金属の時、 m は 2、 M が銅原子の時、 m は 1 または 2 を示す。〕

【化6】



20

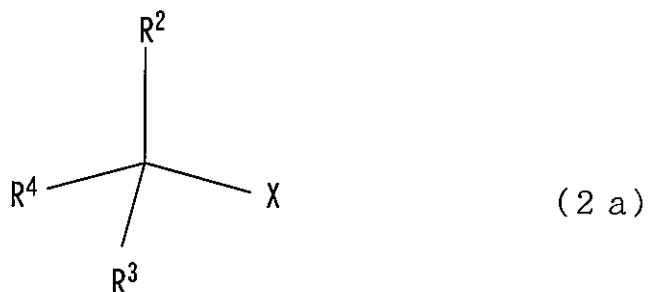
〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は上記と同じ。〕

【請求項6】

30

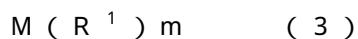
式(2a)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、金属テルルを反応させて得られる式(1a)で表される有機テルル化合物。

【化7】



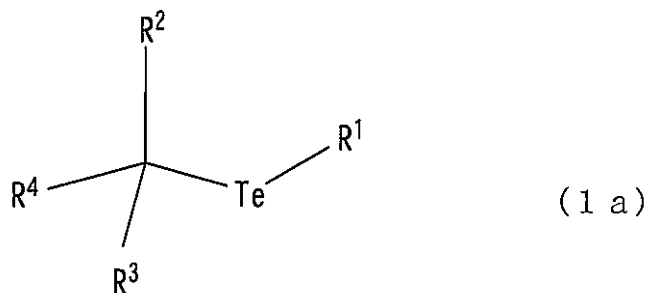
40

〔式中、 R^2 及び R^3 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 はシアノ基を示す。 X は、ハロゲン原子を示す。〕



〔式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 M は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。 M がアルカリ金属の時、 m は 1、 M がアルカリ土類金属の時、 m は 2、 M が銅原子の時、 m は 1 または 2 を示す。〕

【化 8】



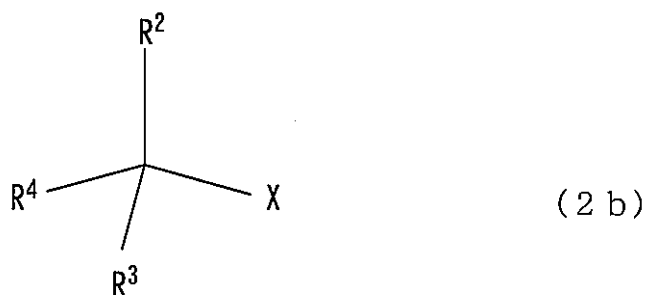
10

〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は上記と同じ。〕

【請求項 7】

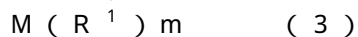
式(2b)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、金属テルルを反応させて得られる式(1b)で表される有機テルル化合物。

【化 9】



20

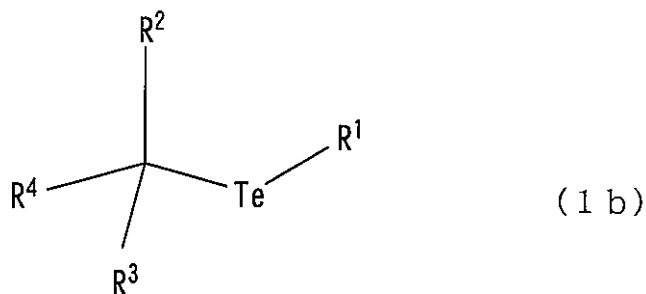
〔式中、 R^2 及び R^3 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 は $-COOR^7$ ($R^7 = H, C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基)を示す。 X は、ハロゲン原子を示す。〕



〔式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 M は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。 M がアルカリ金属の時、 m は 1、 M がアルカリ土類金属の時、 m は 2、 M が銅原子の時、 m は 1 または 2 を示す。〕

30

【化 10】



40

〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は上記と同じ。〕

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機テルル化合物及びその製造方法に関する。更に詳しくは、テルル系リビングラジカル重合開始剤、それを用いるマクロリビングラジカル重合開始剤、リビングラジカルポリマーならびにブロックポリマーの製造方法、及びこれらマクロリビングラジカ

50

ル重合開始剤ならびにポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

リビングラジカル重合は、ラジカル重合の簡便性と汎用性を保ちつつ分子構造の精密制御を可能にする重合法で、新しい高分子材料の合成に大きな威力を発揮している。リビングラジカル重合の代表的な例として、TEMPO(2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニオキシ)を開始剤として用いたリビングラジカル重合が、ジョージズらにより報告されている(特許文献1参照)。

この方法は分子量と分子量分布の制御を可能にしているが、130 という高い重合温度が必要であり、熱的に不安定な官能基を有するモノマーには適用し難い。また、高分子末端の官能基の修飾制御には不適當である。

10

【特許文献1】特開平6-199916号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の課題は、温和な条件下で、精密な分子量及び分子量分布($PD = M_w / M_n$)の制御を可能とする、リビングラジカル重合開始剤として有用な有機テルル化合物、その製造方法、それを用いるポリマーの製造法及びポリマーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

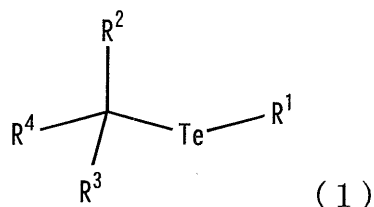
【0004】

20

本発明は式(1)で表される有機テルル化合物に係る。

【0005】

【化1】



30

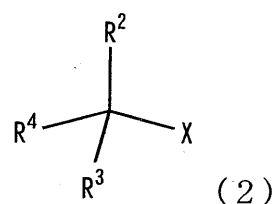
〔式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^2 及び R^3 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕

【0006】

本発明は式(2)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、金属テルルを反応させることを特徴とする式(1)で表される有機テルル化合物の製造法に係る。

【0007】

【化2】



40

〔式中、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、上記と同じ。 X は、ハロゲン原子を示す。〕

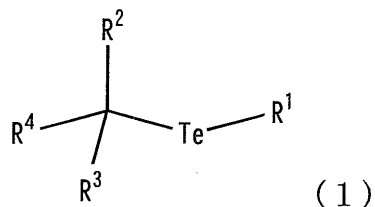
$M(R^1)_m$ (3)

〔式中、 R^1 は、上記と同じ。 M は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。 M がアルカリ金属の時、 m は1、 M がアルカリ土類金属の時、 m は2、 M が銅原子の時、 m は1または2を示す。〕

【0008】

50

【化 3】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は上記と同じ。〕

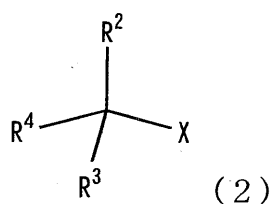
【0009】

10

本発明は式(2)で表される化合物と、式(3)で表される化合物と、金属テルルを反応させて得られうる式(1)で表される有機テルル化合物に係る。

【0010】

【化 4】



20

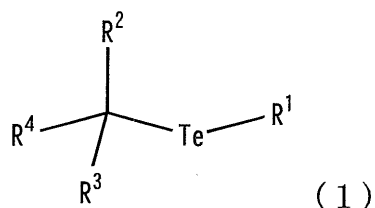
〔式中、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、上記と同じ。X は、ハロゲン原子を示す。〕



〔式中、 R^1 は、上記と同じ。M は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。M がアルカリ金属の時、m は 1、M がアルカリ土類金属の時、m は 2、M が銅原子の時、m は 1 または 2 を示す。〕

【0011】

【化 5】



30

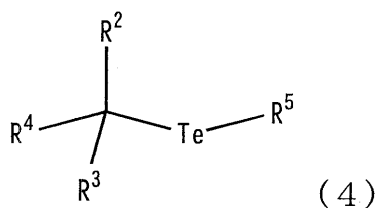
〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は上記と同じ。〕

【0012】

本発明は式(4)で表されるリビングラジカル重合開始剤に係る。

【0013】

【化 6】



40

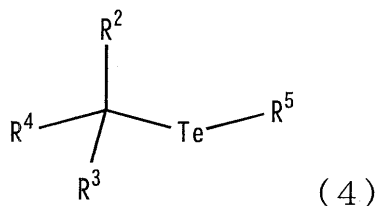
〔式中、 R^5 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^2 及び R^3 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕

50

本発明はビニルモノマーを、式(4)の化合物をリビングラジカル重合開始剤として用いて重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造法に係る。

【0014】

【化7】



10

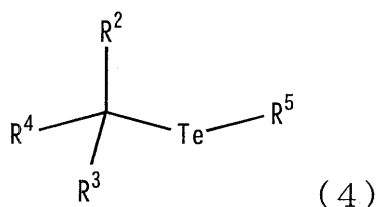
〔式中、 R^5 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^2 及び R^3 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕

【0015】

本発明はビニルモノマーを、式(4)のリビングラジカル重合開始剤を用いてリビングラジカル重合して得られうるリビングラジカルポリマーに係る。

【0016】

【化8】



20

〔式中、 R^5 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^2 及び R^3 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕

30

【0017】

本発明は上記のリビングラジカルポリマーからなるマクロリビングラジカル重合開始剤に係る。

本発明は上記のマクロリビングラジカル重合開始剤をリビングラジカル重合開始剤として用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするブロック共重合体の製造法に係る。

本発明は上記のマクロリビングラジカル重合開始剤をリビングラジカル重合開始剤として用いて、ビニルモノマーを重合して得られうるブロック共重合体に係る。

【発明の効果】

40

【0018】

本発明によれば、有機テルル化合物及びその製造法を提供し、有機テルル化合物はリビングラジカル重合開始剤として有用で、温和な条件下で、精密な分子量及び分子量分布制御を可能とする。また、重合により得られるリビングラジカルポリマーは、末端基を他の官能基へ変換することが容易であり、これらにより、本発明で得られるリビングラジカルポリマーは、マクロリビングラジカル重合開始剤(マクロイニシエーター)として用いることができる。

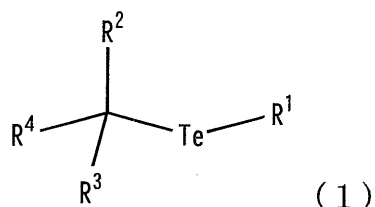
【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の有機テルル化合物は、式(1)で表される。

50

【化 9】



10

R^{-1} で示される基は、具体的には次の通りである。

20

C₁ ~ C₈ のアルキル基としては、上記 R¹ で示したアルキル基と同様のものを挙げる
ことができる。

R⁴で示される各基は、具体的には次の通りである。

30

40

式(1)で示される有機テルル化合物は、具体的には次の通りである。

50

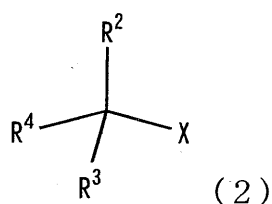
ル)ベンゼン、1-フェノキシカルボニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、
 1-スルホニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-トリフルオロメチル-
 4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-クロロ-4-(1-メチルテラニル-エチル)
 ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-メ
 トキシ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-アミノ-4-(1-メチル
 テラニル-エチル)ベンゼン、1-ニトロ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベン
 ゼン、1-シアノ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-メチルカルボニ
 ル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-フェニルカルボニル-4-(1-
 メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-メトキシカルボニル-4-(1-メチルテラ
 ニル-エチル)ベンゼン、1-フェノキシカルボニル-4-(1-メチルテラニル-エチル)
 ベンゼン、1-スルホニル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-トリ
 フルオロメチル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-クロロ-4-(2-
 メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(2-メチルテラニル-
 プロピル)ベンゼン、1-メトキシ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、
 1-アミノ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-ニトロ-4-(2-
 メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-シアノ-4-(2-メチルテラニル-プロ
 ピル)ベンゼン、1-メチルカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベン
 ゼン、1-フェニルカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-メ
 トキシカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-フェノキシ
 カルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-スルホニル-4-(2-
 メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-トリフルオロメチル-4-(2-メチル
 テラニル-プロピル)ベンゼン、2-(メチルテラニル-メチル)ピリジン、2-(1-メ
 チルテラニル-エチル)ピリジン、2-(2-メチルテラニル-プロピル)ピリジン、2-
 メチルテラニル-エタン酸メチル、2-メチルテラニル-プロピオン酸メチル、2-メ
 チルテラニル-2-メチルプロピオン酸メチル、2-メチルテラニル-エタン酸エチ
 ル、2-メチルテラニル-プロピオン酸エチル、2-メチルテラニル-2-メチル
 プロピオン酸エチル、2-メチルテラニルアセトニトリル、2-メチルテラニ
 ルプロピオニトリル、2-メチル-2-メチルテラニルプロピオニトリル等を
 挙げるができる。好ましくは、
 (メチルテラニル-メチル)ベンゼン、(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、
 (2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、2-メチルテラニル-2-メチル
 プロピオン酸メチル、2-メチルテラニル-2-メチルプロピオン酸エチル、
 2-メチルテラニルプロ
 ピオニトリル、2-メチル-2-メチルテラニルプロピオニトリルが良い。

式(1)で示される有機テルル化合物は、式(2)の化合物、式(3)の化合物および
 金属テルルを反応させることにより製造することができる。

【0024】

上記、式(2)で表される化合物としては、具体的には次の通りである。

【化10】



〔式中、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、上記と同じ。Xは、ハロゲン原子を示す。〕

【0025】

R^2 、 R^3 及び R^4 で示される各基は、上記に示した通りである。

Xで示される基としては、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素等のハロゲン原子を挙げるこ
 とができる。好ましくは、塩素、臭素が良い。

【0026】

具体的な化合物としては、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、1-クロロ-1

10

20

30

40

50

- フェニルエタン、1 - ブロモ - 1 - フェニルエタン、2 - クロロ - 2 - フェニルプロパン、2 - ブロモ - 2 - フェニルプロパン、p - クロロベンジルクロライド、p - ヒドロキシベンジルクロライド、p - メトキシベンジルクロライド、p - アミノベンジルクロライド、p - ニトロベンジルクロライド、p - シアノベンジルクロライド、p - メチルカルボニルベンジルクロライド、フェニルカルボニルベンジルクロライド、p - メトキシカルボニルベンジルクロライド、p - フェノキシカルボニルベンジルクロライド、p - スルホニルベンジルクロライド、p - トリフルオロメチルベンジルクロライド、1 - クロロ - 1 - (p - クロロフェニル)エタン、1 - ブロモ - 1 - (p - クロロフェニル)エタン、1 - クロロ - 1 - (p - ヒドロキシフェニル)エタン、1 - ブロモ - 1 - (p - ヒドロキシフェニル)エタン、1 - クロロ - 1 - (p - メトキシフェニル)エタン、1 - ブロモ - 1 - (p - メトキシフェニル)エタン、1 - クロロ - 1 - (p - アミノフェニル)エタン、1 - ブロモ - 1 - (p - アミノフェニル)エタン、1 - クロロ - 1 - (p - ニトロフェニル)エタン、1 - ブロモ - 1 - (p - ニトロフェニル)エタン、1 - クロロ - 1 - (p - シアノフェニル)エタン、1 - ブロモ - 1 - (p - シアノフェニル)エタン、1 - クロロ - 1 - (p - メチルカルボニルフェニル)エタン、1 - ブロモ - 1 - (p - メチルカルボニルフェニル)エタン、1 - クロロ - 1 - (p - フェニルカルボニルフェニル)エタン、1 - ブロモ - 1 - (p - フェニルカルボニルフェニル)エタン、1 - クロロ - 1 - (p - メトキシカルボニルフェニル)エタン、1 - ブロモ - 1 - (p - メトキシカルボニルフェニル)エタン、1 - クロロ - 1 - (p - フェノキシカルボニルフェニル)エタン、1 - ブロモ - 1 - (p - フェノキシカルボニルフェニル)エタン、1 - クロロ - 1 - (p - スルホニルフェニル)エタン、1 - ブロモ - 1 - (p - スルホニルフェニル)エタン、1 - クロロ - 1 - (p - トリフルオロメチルフェニル)エタン、1 - ブロモ - 1 - (p - トリフルオロメチルフェニル)エタン、2 - クロロ - 2 - (p - クロロフェニル)プロパン、2 - ブロモ - 2 - (p - クロロフェニル)プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - ヒドロキシフェニル)プロパン、2 - ブロモ - 2 - (p - ヒドロキシフェニル)プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - メトキシフェニル)プロパン、2 - ブロモ - 2 - (p - メトキシフェニル)プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - アミノフェニル)プロパン、2 - ブロモ - 2 - (p - アミノフェニル)プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - ニトロフェニル)プロパン、2 - ブロモ - 2 - (p - ニトロフェニル)プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - シアノフェニル)プロパン、2 - ブロモ - 2 - (p - シアノフェニル)プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - メチルカルボニルフェニル)プロパン、2 - ブロモ - 2 - (p - メチルカルボニルフェニル)プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - フェニルカルボニルフェニル)プロパン、2 - ブロモ - 2 - (p - フェニルカルボニルフェニル)プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - メトキシカルボニルフェニル)プロパン、2 - ブロモ - 2 - (p - メトキシカルボニルフェニル)プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - フェノキシカルボニルフェニル)プロパン、2 - ブロモ - 2 - (p - フェノキシカルボニルフェニル)プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - スルホニルフェニル)プロパン、2 - ブロモ - 2 - (p - スルホニルフェニル)プロパン、2 - クロロ - 2 - (p - トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2 - ブロモ - 2 - (p - トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2 - (クロロメチル)ピリジン、2 - (ブロモメチル)ピリジン、2 - (1 - クロロエチル)ピリジン、2 - (1 - ブロモエチル)ピリジン、2 - (2 - クロロプロピル)ピリジン、2 - (2 - ブロモプロピル)ピリジン、2 - クロロエタン酸メチル、2 - ブロモエタン酸メチル、2 - クロロプロピオン酸メチル、2 - ブロモエタン酸メチル、2 - クロロ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - ブロモ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - クロロエタン酸エチル、2 - ブロモエタン酸エチル、2 - クロロプロピオン酸エチル、2 - ブロモエタン酸エチル、2 - クロロ - 2 - エチルプロピオン酸エチル、2 - ブロモ - 2 - エチルプロピオン酸エチル、2 - クロロアセトニトリル、2 - ブロモアセトニトリル、2 - クロロプロピオニトリル、2 - ブロモプロピオニトリル、2 - クロロ - 2 - メチルプロピオニトリル、2 - ブロモ - 2 - メチルプロピオニトリル等を挙げることができる。

【 0 0 2 7 】

10

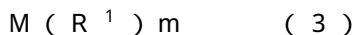
20

30

40

50

上記、式(3)で表される化合物としては、具体的には次の通りである。



〔式中、 R^1 は、上記と同じ。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。Mがアルカリ金属の時、mは1、Mがアルカリ土類金属の時、mは2、Mが銅原子の時、mは1または2を示す。〕

R^1 で示される基は、上記に示した通りである。

Mで示されるものとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、銅を挙げることができる。好ましくは、リチウムが良い。

具体的な化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム等を挙げることができる。

【0028】

上記製造方法としては、具体的には次の通りである。

金属テルルを溶媒に懸濁させる。使用できる溶媒としては、ジメチルホルムアミド(DMF)、テトラヒドロフラン(THF)等の極性溶媒やトルエン、キシレン等の芳香族溶媒、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、ジアルキルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。好ましくは、THFが良い。溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、通常、金属テルル1gに対して5~10ml、好ましくは、7~8mlが良い。

上記懸濁溶液に、化合物(3)をゆっくりと滴下しその後攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常5分~24時間、好ましくは、10分~2時間が良い。反応温度としては、-20~80、好ましくは、15~40、より好ましくは、室温が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

次に、この反応溶液に、化合物(2)を加え、攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常5分~24時間、好ましくは、10分~2時間が良い。反応温度としては、-20~80、好ましくは、15~40、より好ましくは、室温が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

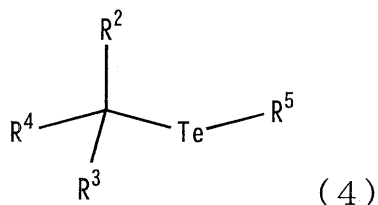
金属テルル、化合物(2)及び化合物(3)の使用割合としては、金属テルル1molに対して、化合物(2)を0.5~1.5mol、化合物(3)を0.5~1.5mol、好ましくは、化合物(2)を0.8~1.2mol、化合物(3)を0.8~1.2molとするのが良い。

反応終了後、溶媒を濃縮し、目的化合物を単離精製する。精製方法としては、化合物により適宜選択できるが、通常、減圧蒸留や再結晶精製等が好ましい。

本発明のリビングラジカル重合開始剤は、式(4)で表される化合物である。

【0029】

【化11】



〔式中、 $R^2 \sim R^4$ は前記に同じ、 R^5 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。〕

【0030】

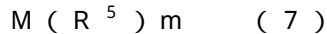
R^5 で示されるアルキル基としては、 R^1 で示した基と同様のアルキル基を挙げることができる。

アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基としては、上記 R^4 で示した基と同様のものを挙げることができる。

式(4)で示されるリビングラジカル重合開始剤は、具体的には、式(1)で具体的に

示した化合物以外に、(フェニルテラニル-メチル)ベンゼン、(1-フェニルテラニル-エチル)ベンゼン、(2-フェニルテラニル-プロピル)ベンゼン等を挙げることができる。

式(4)で示されるリビングラジカル重合開始剤は、式(3)で表される化合物の代わりに、式(7)で表される化合物を使用する以外は、式(1)の化合物の製造方法と同様の方法で製造することができる。



[式中、 R^5 、M及びmは、上記と同じ。]

化合物(7)としては、具体的には化合物(3)の他、フェニルリチウム、p-クロロフェニルリチウム、p-メトキシフェニルリチウム、p-ニトロフェニルリチウム等を挙げることができる。好ましくは、フェニルリチウムが良い。

【0031】

本発明で使用するビニルモノマーとしては、ラジカル重合可能なものであれば特に制限はないが、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル等の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸シクロドデシル等のシクロアルキル基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸等メチル等のカルボキシル基含有不飽和モノマー、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等の3級アミン含有不飽和モノマー、N-2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-メタクリロイルアミノエチル-N,N,N-ジメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有不飽和モノマー、スチレン、o-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、2-クロロスチレン、4-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレン、ジビニルベンゼンp-スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)等の芳香族不飽和モノマー、2-ビニルチオフェン、N-メチル-2-ビニルピロール等のヘテロ環含有不飽和モノマー、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のビニルアミド、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等のα-オレフィン、酢酸ビニル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、塩化ビニル等を挙げることができる。

【0032】

この中でも好ましくは、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、3級アミン含有不飽和モノマー、スチレン系モノマー、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドが良い。

好ましい(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチルが挙げられる。特に好ましくは、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチルが良い。

好ましい3級アミン含有不飽和モノマーとしては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

好ましいスチレン系モノマーとしては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-クロロスチレン、p-スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)が挙げられる。特に好ましくは、スチレン、p-メト

キシスチレン、p - クロロスチレンが良い。

尚、上記の「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の総称である。

【0033】

上記製造方法としては、具体的には次の通りである。

不活性ガスで置換した容器で、ビニルモノマーと本発明の式(4)で示されるリビングラジカル重合開始剤を混合する。この時、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等を挙げることができる。好ましくは、アルゴン、窒素が、特に好ましくは、窒素が良い。また、ビニルモノマーとリビングラジカル重合開始剤の使用量としては、得られるリビングラジカルポリマーの分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、
10
リビングラジカル重合開始剤1当量に対して、ビニル系モノマーを5 ~ 10,000当量、好ましくは50 ~ 5,000当量が良い。この時、通常、無溶媒で行うが、ラジカル重合で一般に使用される溶媒を使用しても構わない。使用できる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、N,N - ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸エチル等が挙げられる。好ましくはDMFが良い。溶媒の使用量としては適宜調節すれば良いが、例えば、ビニルモノマー1gに対して、溶媒を0.01 ~ 1ml、好ましくは、0.05 ~ 0.5mlが良い。

次に、上記混合物を撹拌する。反応温度、反応時間は、得られるリビングラジカルポリマーの分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、60 ~ 150 で、
20
5 ~ 100時間撹拌する。好ましくは、80 ~ 120 で、10 ~ 30時間撹拌するのが良い。この時、通常、常圧で行われるが、加圧或いは減圧しても構わない。

反応終了後、常法により使用溶媒や残存モノマーを減圧下除去して目的ポリマーを取り出したり、目的ポリマー不溶溶媒を使用して再沈澱処理により目的物を単離する。反応処理については、目的物に支障がなければどのような処理方法でも行う事が出来る。

【0034】

本発明のリビングラジカル重合開始剤は、優れた分子量制御及び分子量分布制御を非常に温和な条件下で行うことができる。

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの分子量は、反応時間及び有機テルル化合物の量により調整可能であるが、数平均分子量500 ~ 1,000,000のリビングラジカルポリマーを得ることができる。特に数平均分子量1,000 ~ 50,000のリビングラジカルポリマーを得るのに好適である。
30

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの分子量分布($PD = Mw / Mn$)は、1.05 ~ 1.50の間で制御される。更に、分子量分布1.05 ~ 1.30、更には1.05 ~ 1.20、更には1.05 ~ 1.15のより狭いリビングラジカルポリマーを得ることができる。

【0035】

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの末端基は、有機テルル化合物由来のアルキル基、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基又はオキシカルボニル基が、また、成長末端は、反応性の高いテルルであることが確認されている。従って、有機テルル化合物をリビングラジカル重合に用いることにより従来のリビングラジカル重合で得られるリビングラジカルポリマーよりも末端基を他の官能基へ変換することが容易である。これらにより、本発明で得られるリビングラジカルポリマーは、マクロリビングラジカル重合開始剤(マクロイニシエーター)として用いることができる。
40

即ち、本発明のマクロリビングラジカル重合開始剤を用いて、例えばスチレン - アクリル酸ブチル等のA - Bジブロック共重合体やスチレン - アクリル酸ブチル - スチレン等のA - B - Aトリブロック共重合体、スチレン - アクリル酸ブチル - メタクリル酸メチル等のA - B - Cトリブロック共重合体を得ることができる。これは、本発明のリビングラジカル重合開始剤で、種々の異なったタイプのビニル系モノマーをコントロールできること、また、リビングラジカル重合開始剤によりえられるリビングラジカルポリマーの成長末
50

端に反応性の高いテルルが存在していることによるものである。

【0036】

ブロック共重合体の製造方法としては、具体的には次の通りである。

A - Bジブロック共重合体の場合、例えば、スチレン - アクリル酸ブチル共重合体の場合は、上記のリビングラジカルポリマーの製造方法と同様に、まず、スチレンと本発明の式(4)で示されるリビングラジカル重合開始剤を混合し、ポリスチレンを製造後、続いてアクリル酸ブチルを混合して、スチレン - アクリル酸ブチル共重合体を得る方法が挙げられる。

A - B - Aトリブロック共重合体やA - B - Cトリブロック共重合体の場合も、上記の方法でA - Bジブロック共重合体を製造した後、ビニルモノマー(A)或いはビニルモノマー(C)を混合し、A - B - Aトリブロック共重合体やA - B - Cトリブロック共重合体を得る方法が挙げられる。

上記で、各ブロックを製造後、そのまま次のブロックの反応を開始しても良いし、一度反応を終了後、精製してから次のブロックの反応を開始しても良い。ブロック共重合体の単離は通常の方法により行うことができる。

【実施例】

【0037】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが何らこれらに限定されるものではない。また、実施例及び比較例において、各種物性測定は以下の方法で行った。

(1) 有機テルル化合物及びリビングラジカルポリマーの同定

有機テルル化合物を、 ^1H -NMR、 ^2H -NMR、 ^{13}C -NMR、IR及びMSの測定結果から同定した。また、リビングラジカルポリマーの分子量及び分子量分布は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いてポリスチレン標準サンプルの分子量を基準として求めた。使用した測定機器は以下の通りである。

^1H -NMR: Varian Gemini 2000 (300 MHz for ^1H)、JEOL JNM-A400 (400 MHz for ^1H)

^2H -NMR: JEOL JNM-A400

^{13}C -NMR: Varian Gemini 2000、JEOL JNM-A400

IR: Shimadzu FTIR-8200 (cm^{-1})

MS (HRMS、FAB-MS): JEOL JMS-300

分子量及び分子量分布: 液体クロマトグラフ Shimadzu LC-10 (カラム: Shodex K-804L + K-805L、ポリスチレンスタンダード: TOSO H TSK Standard)

【0038】

合成例 1

1 - (1 - ブロモエチル) - 4 - クロロベンゼンの合成〔化合物(2)、実施例2で使用〕

メタノール 100 ml に 4 - クロロアセトフェノン 15.5 g (100 mmol) を溶かした溶液に、メタノール 250 ml に水素化ほう素ナトリウム 5.67 g (150 mmol) を溶かした溶液を、ゆっくり加えた。この溶液を、室温で一晩攪拌した。この反応溶液を、1 規定塩酸を加え、有機層をジエチルエーテルで抽出した。集めた有機層を芒硝で乾燥、濃縮後、1 - (4 - クロロフェニル) エタノール [^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) 1.48 (d, $J = 6.3 \text{ Hz}$, 3H), 4.88 (q, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 1H), 7.31 (s, 4H)] をほとんど純粋な形で得た。

ジエチルエーテル 100 ml に上記 1 - (4 - クロロフェニル) エタノールを溶かした溶液に、ジエチルエーテル

50 ml に三臭化リン 13.5 g (50 mmol) を溶かした溶液を、ゆっくり加えた。この溶液を、室温で一晩攪拌した。この反応溶液を、氷水に注いだ。この溶液に炭酸水素ナトリウムを加え中和し、有機層をジエチルエーテルで抽出した。集めた有機層を水洗し、芒硝で乾燥後、有機層を減圧濃縮し、1 - (1 - ブロモエチル) - 4 - クロロベンゼン [^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) 2.02 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 3H), 5.

1 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 7.26 - 7.40 (m, 4H) } 9.00 g (41 mmol : 収率 82%) をほとんど純粋な形で得た。

【0039】

合成例 2

フェニルトリメチルシリルテルライドの合成 (比較例 1 で使用)

金属テルル (Aldrich 製、商品名: Tellurium (-40 mesh)) 6.38 g (50 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、フェニルリチウム (関東化学株式会社製、商品名: フェニルリチウム, シクロヘキサン - ジエチルエーテル溶液) 52.8 ml を室温でゆっくり加えた (15 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (30 分間)。この反応溶液に、トリメチルシリルクロライド 5.98 g (55 mmol) を室温で加え、40 分間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 6.798 g (24.5 mmol : 収率 49%) を得た。

¹H - NMR によりフェニルトリメチルシリルテルライドであることを確認した。

¹H - NMR (300 MHz, CDCl₃) 0.522 (s, 9H), 7.095 - 7.144 (m, 2H), 7.254 - 7.312 (m, 1H), 7.220 - 7.758 (m, 2H)

【0040】

合成例 3

2 - ビニルチオフェンの合成 (実施例 23 で使用のビニルモノマー)

カリウム tert - ブトキシド 20.2 g (180 mmol) をジエチルエーテル 200 ml に懸濁させ、メチルトリフェニルホスホニウム ブロミド 64.3 g (180 mmol) を加えた。この黄色懸濁溶液を 1 時間還流した。この混合溶液を室温まで冷却し、2 - チオフェンアルデヒド (stabilized with Hydroquinone) 16.8 g (150 mmol) を 0 でゆっくり加え (10 分間)、1 時間還流した。反応溶液に水を加え反応を終了させ、エチルアセテートで有機層を数回抽出し、集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮し、透明油状物 4.31 g (39.2 mmol : 収率 26%) を得た。

¹H - NMR により 2 - ビニルチオフェンであることを確認した。

¹H - NMR (300 MHz, CDCl₃) 5.41 (d, J = 11.1 Hz, 1H), 5.57 (d, J = 17.4 Hz, 1H), 6.81 (dd, J = 17.3, 10.7 Hz, 1H), 6.94 - 7.00 (m, 2H), 7.24 - 7.20 (m, 1H)

【0041】

合成例 4

N - メチル - 2 - ビニルピロールの合成 (実施例 26 で使用のビニルモノマー)

カリウム tert - ブトキシド 13.5 g (120 mmol) をジエチルエーテル 200 ml に懸濁させ、メチルトリフェニルホスホニウム ブロミド 42.9 g (120 mmol) を加えた。この黄色懸濁溶液を 1 時間還流した。この混合溶液を室温まで冷却し、1 - メチル - 2 - ピロールアルデヒド 10.9 g (100 mmol) を 0 でゆっくり加え (10 分間)、1 時間還流した。反応溶液に水を加え反応を終了させ、エチルアセテートで有機層を数回抽出し、集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮し、透明油状物 3.96 g (37.0 mmol : 収率 37%) を得た。

¹H - NMR により 1 - メチル - 2 - ビニルピロールであることを確認した。

¹H - NMR (300 MHz, CDCl₃) 3.62 (s, 3H), 5.04 (dd, J = 11.3, 1.4 Hz, 1H), 5.47 (dd, J = 17.4, 1.5 Hz, 1H), 6.07 - 6.14 (m, 1H), 6.37 (dd, J = 3.6, 1.8 Hz, 1H), 6.52 - 6.66 (m, 2H)

【0042】

合成例 5

エチル - 2 - トリブチルスタニルメチルアクリレートの合成 (試験例 2 で使用)

エチル - 2 - ブロモメチルアクリレート 1.5 ml (10.9 mmol) のメタノール 22 ml 溶液にベンゼンスルフィン酸ナトリウム 3.50 g (21.3 mmol) を加え、11 時間加熱還流した。溶媒を減圧留去後、水と酢酸エチルを加えた。有機層を分離後、水層を酢酸エチルで 3 回抽出した。集めた有機層を食塩水で洗った後、芒硝を加えて乾燥した。乾燥剤をろ過した後、溶媒を留去することで得られた素生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製することによりエチル - 2 - ベンゼンスルフォニルメチルアクリレート

2.69 g を 97 % の収率で得た。

上記で得たエチル - 2 - ベンゼンスルフォニルメチルアクリレート 1.29 g (5.1 mmol)、トリブチル錫ヒドリド 2.75 ml (10.2 mmol)、アゾビスブチロニトリル (AIBN) 33.4 mg (0.20 mmol) のベンゼン 2.6 ml 溶液を 1 時間加熱還流した。溶媒を留去後、得られた生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより、エチル - 2 - トリブチルスタニルメチルアクリレート

1.34 g を 65 % の収率で得た。

【0043】

実施例 1

(1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼンの合成

金属テルル (上記と同じ) 6.38 g (50 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム (関東化学株式会社製、商品名: メチルリチウム, ジエチルエーテル溶液) 52.9 ml (1.04 M ジエチルエーテル溶液、55 mmol) を、室温でゆっくり滴下した (10 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (20 分間)。この反応溶液に、(1 - ブロモエチル) ベンゼン 11 g (60 mmol) を室温に加え、2 時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 8.66 g (収率 70 %) を得た。

IR、MS (HRMS)、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR により (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼンであることを確認した。

IR (neat, cm^{-1}) 1599, 1493, 1451, 1375, 1219, 1140, 830, 760, 696, 577

HRMS (EI) m/z : Calcd for $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Te}(\text{M})^+$, 250.0001; Found 250.0001

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) 1.78 (s, 3H, TeCH_3), 1.90 (d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 3H), 4.57 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 1H, CHTe), 7.08 - 7.32 (m, 5H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) -18.94, 18.30, 23.89, 126.17, 126.80, 128.30, 145.79

【0044】

実施例 2

1 - クロロ - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼンの合成

金属テルル 4.08 g (32 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム (上記と同じ) 42 ml (35 mmol) を、0 でゆっくり滴下した (20 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (10 分間)。この反応溶液に、1 - (1 - ブロモエチル) - 4 - クロロベンゼン (合成例 1 で得たもの) 7.68 g (35 mmol) を室温に加え、1.5 時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、褐色油状物 3.59 g (12.7 mmol: 収率 36 %) を得た。

^1H -NMR、 ^{13}C -NMR により 1 - クロロ - 4 - (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼンであることを確認した。

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) 1.81 (s, 3H, TeCH_3), 1.89 (d, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 3H), 4.54 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.23 (s, 4

10

20

30

40

50

H)

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) - 18.80 (TeCH_3), 17.18 (CH_3), 23.81 (CH), 128.08 (CH, 2C), 128.39 (CH, 2C), 131.15 (C), 144.45 (C)

【0045】

実施例 3

(1-フェニルテラニル-エチル)ベンゼンの合成

メチルリチウムをフェニルリチウム(上記と同じ) 53.0 ml (1.06 Mジエチルエーテル溶液、55 mmol)に変えた以外は実施例1と同様の操作を行い、黄色油状物 1.53 g (収率10%)を得た。

MS (HRMS)、 ^1H -NMRにより(1-フェニルテラニル-エチル)ベンゼンであることを確認した。

HRMS (EI) m/z: Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Te}(\text{M})^+$, 312.0158; Found 312.0164

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) 1.97 (d, $J = 7.5\text{ Hz}$, 3H), 4.80 (q, $J = 7.2\text{ Hz}$, 1H, CHTe), 7.00 - 7.71 (m, 10H)

【0046】

実施例 4

(メチルテラニル-メチル)ベンゼンの合成

(1-ブロモエチル)ベンゼンをベンジルブロマイド 9.4 g (55 mmol)に変えた以外は実施例1と同様の操作を行い、黄色油状物 7.30 g (収率50%)を得た。

IR、MS (HRMS)、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRにより(メチルテラニル-メチル)ベンゼンであることを確認した。

IR (neat, cm^{-1}) 1599, 1493, 1453, 1418, 1221, 1140, 1059, 1030, 847, 754, 696, 569

HRMS (EI) m/z: Calcd for $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Te}(\text{M})^+$, 235.9845; Found 235.9844

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) 1.83 (s, 3H, TeCH_3), 3.97 (s, 2H), 7.10 - 7.32 (m, 5H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) - 18.48, 37.86, 125.81, 128.29, 140.89, 141.67

【0047】

実施例 5

エチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネートの合成

(1-ブロモエチル)ベンゼンをエチル-2-プロモ-イソ-ブチレート 10.7 g (55 mmol)に変えた以外は実施例1と同様の操作を行い、黄色油状物 6.53 g (収率51%)を得た。

IR、MS (HRMS)、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRによりエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネートであることを確認した。

IR (neat, cm^{-1}) 1700, 1466, 1385, 1269, 1146, 1111, 1028

HRMS (EI) m/z: Calcd for $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Te}(\text{M})^+$, 260.0056; Found 260.0053

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) 1.27 (t, $J = 6.9\text{ Hz}$, 3H), 1.74 (s, 6H), 2.15 (s, 3H, TeCH_3), 4.16 (q, $J = 7.2\text{ Hz}$, 2H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) - 17.38, 13.89, 23.42, 27.93, 60.80, 176.75

【0048】

実施例 6

10

20

30

40

50

2 - メチルテラニルプロピオニトリルの合成

金属テルル 6.38 g (50 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム 52.9 ml (55 mmol) を、室温でゆっくり滴下した (10 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (20 分間)。この反応溶液に、2 - プロモプロピオニトリル 8.0 g (60 mmol) を室温に加え、2 時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 4.52 g (収率 46%) を得た。

IR、MS (HRMS)、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR により 2 - メチルテラニルプロピオニトリルであることを確認した。

【0049】

10

比較例 1

(ジフェニル - フェニルテラニル - メトキシ)トリメチルシランの合成

ベンゾフェノン 0.92 g (5.0 mmol) をプロピオニトリル 5.0 ml に溶かし、これにフェニルトリメチルシリルテルライド (合成例 2 で得たもの) 1.39 g (5.0 mmol) を、室温でゆっくり滴下し、その後 12 時間攪拌した。反応終了後、沈殿したピンク色の粉末をろ過し、冷ヘキサンで洗浄後、減圧乾燥し、表題の物質を 1.37 g (収率 60%) 得た。母液を濃縮後、残留固体をプロピオニトリル / ヘキサン / エチルアセテートで再結晶精製し、二度目の収穫物

0.63 g (29%) を得た。

IR、MS (FAB-MS)、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR により (ジフェニル - フェニルテラニル - メトキシ)トリメチルシランであることを確認した。

20

融点 65.3 - 66.4

IR (KBr) 1265 (m), 1250 (m), 1170 (m), 1110 (s), 1075 (m), 870 (s), 835 (s), 750 (m), 735 (m), 720 (m), 700 (s), 690 (m)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) - 0.02 (s, 9H), 7.05 - 7.25 (m, 13H), 7.81 - 7.84 (m, 2H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) 2.3, 88.4, 108.0, 125.8, 126.4, 128.2, 129.4, 131.2, 137.7, 145.8

FAB-MS (matrix: 3 - ニトロベンジルアルコール) m/z: 255 (M - Teph)⁺

30

【0050】

比較例 2

テルル - メチルテルロベンゾエートの合成

金属テルル (上記と同じ) 6.38 g (50 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム (上記と同じ) 48.0 ml (1.14 M ジエチルエーテル溶液、55 mmol) を、室温でゆっくり滴下した (20 分間)。この反応溶液に、ベンゾイルクロライド

7.7 g (55 mmol) を 0 で加え、室温で 30 分間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、赤色油状物 8.75 g (収率 71%) を得た。

40

IR、MS (HRMS)、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR によりテルル - メチルテルロベンゾエートであることを確認した。

IR (neat, cm^{-1}) 1660, 1580, 1447, 1200, 1169, 868, 762, 685, 666, 596

HRMS (EI) m/z: Calcd for $\text{C}_8\text{H}_8\text{OTe}(\text{M})^+$, 249.9637; Found 249.9635

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) 2.25 (s, 3H, TeCH₃), 7.41 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 7.57 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.70 - 7.78 (m, 2H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) - 14.72, 126.63, 128.79,

50

1 3 3 . 5 9 , 1 4 2 . 6 7 , 1 9 5 . 6 4

【 0 0 5 1 】

実施例 7 ~ 1 3

スチレンのリビングラジカル重合

窒素置換したグローブボックス内で、スチレンと実施例 1 で合成した (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン

2 4 . 8 m g (0 . 1 0 m m o l) を、表 1 に記載の通り配合し、1 0 5 で 1 8 ~ 2 9 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 m l に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 2 5 0 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレンを得た。G P C 分析による結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

	スチレン (当量)	反応時間 (h)	収率 (%)	Mn	PD
実施例 7	1 0 0	1 8	9 6	9 2 0 0	1. 1 7
実施例 8	2 0 0	2 0	8 7	1 8 4 0 0	1. 1 8
実施例 9	3 0 0	2 3	8 5	2 5 2 0 0	1. 2 2
実施例 1 0	4 0 0	2 7	7 8	2 9 5 0 0	1. 1 7
実施例 1 1	5 0 0	2 7	7 8	3 5 7 0 0	1. 2 1
実施例 1 2	8 0 0	2 7	8 0	5 2 6 0 0	1. 3 0
実施例 1 3	1 0 0 0	2 9	8 4	6 2 6 0 0	1. 3 7

【 0 0 5 3 】

実施例 1 4

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1 . 0 4 g (1 0 m m o l) と実施例 3 で合成した (1 - フェニルテラニル - エチル) ベンゼン

3 0 . 9 m g (0 . 1 0 m m o l) を配合し、1 0 5 で 1 7 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム

5 m l に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 2 0 0 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0 . 9 4 8 1 g (収率 9 1 %) を得た。G P C 分析により、Mn 1 5 9 0 0、PD = 1 . 4 5 であった。

【 0 0 5 4 】

実施例 1 5

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1 . 0 4 g (1 0 m m o l) と実施例 4 で合成した (メチルテラニル - メチル) ベンゼン

2 3 . 4 m g (0 . 1 0 m m o l) を配合し、1 0 5 で 1 6 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム

5 m l に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 2 5 0 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0 . 9 2 7 3 g (収率 8 9 %) を得た。G P C 分析により、Mn 9 0 0 0、PD = 1 . 4 6 であった。

【 0 0 5 5 】

実施例 1 6

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1 . 0 4 g (1 0 m m o l) と実施例 5 で合成したエチル - 2 - メチル - 2 - メチルテラニル - プロピネート

2 5 . 8 m g (0 . 1 0 m m o l) を配合し、1 0 5 で 2 0 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 m l に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール

2 5 0 m l 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0 . 9 2 8 6 g (収率 8 9 %) を得た。G P C 分析により、Mn 9 0 0 0、PD = 1 . 4 6 であった。

【 0 0 5 6 】

実施例 1 7

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と実施例 6 で合成した 2 - メチルテラニルプロピオニトリル 19.7 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で 11 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 1.01 g (収率 97%) を得た。GPC 分析により、 $M_n = 11000$ 、 $PD = 1.21$ であった。

【0057】

実施例 18

窒素置換したグローブボックス内で、p - クロロスチレン 1.39 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で 17 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撪拌しているメタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 1.2244 g (収率 88%) を得た。GPC 分析により、 $M_n = 8800$ 、 $PD = 1.41$ であった。

【0058】

実施例 19

窒素置換したグローブボックス内で、p - メトキシスチレン 1.18 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、105 で 13 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撪拌しているメタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 1.1018 g (収率 93%) を得た。GPC 分析により、 $M_n = 10600$ 、 $PD = 1.13$ であった。

【0059】

比較例 3

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と比較例 1 で合成した (ジフェニル - フェニルテラニル - メトキシ) トリメチルシラン 46.0 mg (0.10 mmol) を配合し、105 で 16 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撪拌しているメタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0.7875 g (収率 76%) を得た。GPC 分析により、 $M_n = 50700$ 、 $PD = 1.80$ であった。

【0060】

比較例 4

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と比較例 2 で合成したテルル - メチルテルロベンゾエート 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、105 で 18 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撪拌しているメタノール 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 0.8660 g (収率 83%) を得た。GPC 分析により、 $M_n = 25400$ 、 $PD = 1.58$ であった。

【0061】

実施例 20

窒素置換したグローブボックス内で、アクリル酸メチル [stabilized with Hydroquinone methyl ether (MEHQ)] 8.60 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で 24 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリアクリル

酸メチル 7.40 g (収率 86%) を得た。GPC 分析により、 M_n 8800、 $PD = 1.12$ であった。

【0062】

実施例 21

窒素置換したグローブボックス内で、アクリル酸メチル 8.60 g (10 mmol) と実施例 5 で合成したエチル - 2 - メチル - 2 - メチルテラニル - プロピネート 25.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で 24 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム

5 ml に溶解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリアクリル酸メチル 6.03 g (収率 70%) を得た。GPC 分析により、 M_n 6400、 $PD = 1.11$ であった。

【0063】

実施例 22

窒素置換したグローブボックス内で、アクリル酸 n - ブチル (stabilized with MEHQ) 1.28 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で 24 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン

250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリアクリル酸 n - ブチル 1.15 g (収率 89%) を得た。GPC 分析により、 M_n 10300、 $PD = 1.13$ であった。

【0064】

実施例 23

窒素置換したグローブボックス内で、N, N - ジメチルアクリルアミド (stabilized with MEHQ) 0.99 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で 19 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン

250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ N, N - ジメチルアクリルアミド 0.92 g (収率 93%) を得た。GPC 分析により、 M_n 10600、 $PD = 1.26$ であった。

【0065】

実施例 24

窒素置換したグローブボックス内で、2 - (ジメチルアミノ) エチルアクリレート (stabilized with MEHQ) 14.3 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を DMF 1 ml に溶解し、100 で 96 時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去することによりポリ 2 - (ジメチルアミノ) エチルアクリレート 11.583 g (収率 81%) を得た。GPC 分析により、 M_n 12000、 $PD = 1.23$ であった。

【0066】

実施例 25

窒素置換したグローブボックス内で、2 - ビニルチオフェン (合成例 3 で得たもの) 1.10 g (10 mmol) と実施例 1 で合成した (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン 24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、100 で 15 時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン

250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ 2 - ビニルチオフェン 1.08 g (収率 97%) を得た。GPC 分析により、 M_n 9500、 $PD = 1.25$ であった。

【0067】

実施例 26

10

20

30

40

50

窒素置換したグローブボックス内で、2 - ビニルチオフェン（上記と同じ）1.10 g（10 mmol）と実施例 5 で合成したエチル - 2 - メチル - 2 - メチルテラニル - プロピネート 25.8 mg（0.10 mmol）を配合し、100 で15時間反応させた。反応終了後、クロロホルム

5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ 2 - ビニルチオフェン 1.04 g（収率 95%）を得た。GPC 分析により、 $M_n = 7600$ 、 $PD = 1.34$ であった。

【0068】

実施例 27

窒素置換したグローブボックス内で、N - メチル - 2 - ビニルピロール（合成例 4 で得たもの）1.07 g（10 mmol）と実施例 1 で合成した（1 - メチルテラニル - エチル）ベンゼン 24.8 mg（0.10 mmol）を配合し、100 で20時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ N - メチル - 2 - ビニルピロール 1.02 g（収率 95%）を得た。GPC 分析により、 $M_n = 12700$ 、 $PD = 1.15$ であった。

【0069】

実施例 28

窒素置換したグローブボックス内で、N - メチル - 2 - ビニルピロール（上記と同じ）1.10 g（10 mmol）と実施例 5 で合成したエチル - 2 - メチル - 2 - メチルテラニル - プロピネート 25.8 mg（0.10 mmol）を配合し、100 で20時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 250 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリ N - メチル - 2 - ビニルピロール 1.05 g（収率 96%）を得た。GPC 分析により、 $M_n = 13800$ 、 $PD = 1.12$ であった。

【0070】

実施例 29

ポリスチレン - ポリアクリル酸 tert - ブチルジブロックポリマーの製造

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g（10 mmol）と実施例 1 で合成した（1 - メチルテラニル - エチル）ベンゼン 24.8 mg（0.10 mmol）を、100 で20時間反応させた。反応終了後、重クロロホルム

5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているメタノール 300 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン 1.015 g（収率 95%）を得た。GPC 分析により、 $M_n = 9000$ 、 $PD = 1.15$ であった。

次に、上記で得られたポリスチレン（開始剤として使用）521 mg（0.05 mmol）とアクリル酸 tert - ブチル（stabilized with MEHQ）640 mg（5 mmol）を、100 で25時間反応させた。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌している水/メタノール混合溶液 300 ml（水：メタノール = 1：4）中に注いだ。沈殿したポリマーを吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレン - ポリアクリル酸 tert - ブチルジブロックポリマー 580 mg（収率 50%）を得た。GPC 分析により、 $M_n = 11300$ 、 $PD = 1.18$ であった。

【0071】

試験例 1

ポリスチレン末端基の標識実験（重水素変換）

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g（10 mmol）と開始剤として実施例 1 で合成した（1 - メチルテラニル - エチル）ベンゼン 24.8 mg（0.10 mmol）を配合し、105 で19時間反応させた。反応混合物を THF 4 ml に溶かし、トリブチル錫重水素

10

20

30

40

50

87.6 mg (0.30 mmol) とアゾビスブチロニトリル (AIBN) 1.6 mg (0.01 mmol) を加え、80 で4時間反応させた。反応終了後、反応混合物を、撹拌しているメタノール

250 ml 中に注ぎ、吸引して沈殿ポリマーを得た。分析用 GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフ) により得られたポリマーは、 $M_n = 8500$ 、 $PD = 1.18$ 、収率 = 82% であった。ポリマーを分取用 GPC により精製し、テトラクロロエタン - d_2 を使用し 2H - NMR により分析したところ、ベンジル位が重水素原子に93%以上変換されていた。

【0072】

試験例 2

10

ポリスチレン末端基の - 不飽和エステル変換

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 1.04 g (10 mmol) と開始剤として実施例 1 で合成した (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン

24.8 mg (0.10 mmol) を配合し、105 で14時間撹拌した。反応混合物を THF

4 ml に溶かし、エチル - 2 - トリブチルスタニルメチルアクリレート (合成例 5 で得たもの) 161.3 mg (0.40 mmol) と AIBN 1.6 mg (0.01 mmol) を加え、80 で6時間反応させた。反応終了後、反応混合物を、撹拌しているメタノール

250 ml 中に注ぎ、吸引により沈殿ポリマーを得た。分取用 GPC により得られたポリマーは、 $M_n = 10000$ 、 $PD = 1.16$ 、収率 = 93% であった。ポリマーを分取用 GPC により精製し、 1H - NMR により分析したところ、ポリマー末端基がアクリルエステル基に61%変換されていた。

20

【0073】

試験例 3

ポリスチレン末端基のリチウムカルボキシレート変換

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン 2.08 g (20 mmol) と開始剤として実施例 1 で合成した (1 - メチルテラニル - エチル) ベンゼン

49.6 mg (0.20 mmol) を配合し、105 で18時間撹拌した。反応混合物を THF

10 ml に溶かし、 n - ブチルリチウム 0.20 ml (1.48 M ヘキサン溶液、0.30 mmol; 関東化学株式会社製、商品名: n - ブチルリチウム, ヘキサン溶液) を - 78 で加えたところ、溶液の色が黄色から赤色に変色した。同温度で3分撹拌し、1分間、二酸化炭素を吹き込み、得られた透明溶液をメタノール

30

19.2 mg (0.60 mmol) で処理し、室温に戻した。反応終了後、反応混合物を水洗し、水層を Et_2O で3回抽出した。集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮した。クロロホルムとメタノールで再沈殿精製し、収率 = 92% (1.922 g)、 $M_n = 10400$ 、 $PD = 1.18$ で、末端基がリチウムカルボキシレート化されたポリスチレンを得た。

【0074】

試験例 4

40

ポリスチレン末端基のピレンエステル変換

試験例 3 で合成した末端基がリチウムカルボキシレート化されたポリスチレン 832 mg ($M_n = 10400$ 、 $PD = 1.18$ 、0.08 mmol) の 4 ml THF 溶液に、トリエチルアミン 16.2 mg (0.16 mmol) と 2,4,6 - トリクロロベンゾイルクロライド 39 mg (0.16 mmol) を加え、室温で1.5時間反応させた。揮発性物質 (主に THF) は、減圧留去し、1 - ピレンブタノール 87.8 mg (0.32 mmol)、4 - ジメチルアミノピリジン (DMAPI) 39.1 mg (0.32 mmol) とジクロロメタン 5 ml を加えた。室温で3時間撹拌し、反応溶液を撹拌しているメタノール中に注ぎ、吸引により沈殿ポリマーを得た。分取用 GPC により精製し、クロロホルムとメタノールで再沈殿し、ポリマー 812 mg を得た。UV 測定 ($\lambda_{max} = 344 \text{ nm}$) と HPLC

50

C 分析により末端基は 8 6 % 変換されていた。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 8/00 (2006.01) C 0 8 F 8/00

特許法第30条第1項適用 (I)インターネット(2002年2月27日) (1) <http://pubs.acs.org/journals/jacsat/article.cgi/jacsat/2002/124/i12/pdf> (2) http://pubs.acs.org/subscribe/journals/jacsat/supinfo/ja025554b/ja025554b_sl.pdf

特許法第30条第1項適用 2002年3月27日 J. AM. CHEM. SOC. VOL. 124, NO. 12, 2002, 2874-2875

特許法第30条第1項適用 平成14年3月28日 日本化学会第81春季年会 2002年 講演予稿集II 1211頁に発表

特許法第30条第1項適用 平成14年3月28日 早稲田大学西早稲田キャンパスにおいて開催された 社団法人日本化学会第81春季年会(2002)で発表

(56)参考文献 SILKS, L.A. et al., Synthesis and 125-tellurium NMR spectroscopy of -tellurocarbonyl compounds and derivatives, SYNTHETIC COMMUNICATIONS, 1991年, Vol.21, No.8-9, p.1105-1119

WAGNER, M.A. et al., Monomeric Sarcosine Oxidase: 1. Flavin Reactivity and Active Site Binding Determinants, BIOCHEMISTRY, 2000年, Vol.39, No.30, p.8813-8824

TALBOT, J.M. et al., Three substituted benzo[b]tellurophenes, Bulletin des Societes Chimiques Belges, 1980年, Vol.89, No.9, p.763-771

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)